

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-085915

(43)Date of publication of application : 31.03.1997

(51)Int.Cl.

B32B 27/36  
B32B 15/08  
// B32B 21/08

(21)Application number : 07-249861

(71)Applicant : SUMITOMO BAKELITE CO LTD

(22)Date of filing : 27.09.1995

(72)Inventor : KIMATA MASAO

## (54) SURFACE LAYER TRANSPARENT HARD COAT SHEET

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a surface layer transparent hard coat sheet of an excellent surface hardness which is excellent in light resistance, and can be used outdoors without impairing its working properties by a method wherein it is formed of a transparent copolymer resin sheet consisting of a specific copolymer polyester resin, and a hard coat layer of which the surface is coated with a setting resin coating and hardened.

**SOLUTION:** A transparent copolymer resin sheet layer of 0.02-0.3mm thickness consisting of a copolymer polyester resin obtained by replacing 10-70% of ethylene glycol constituent of polyethylene terephthalate resin by cyclohexanedimethanol is formed. Setting resin coating is applied to a surface of the transparent copolymer resin sheet, hardened to form a hard coat layer of 2-30µm film thickness, and a surface transparent sheet is composed thereof. Therefore, it is excellent in weather resistance, scratch resistance, and abrasion resistance being defects of a semi-rigid polyvinyl chloride sheet, and also excellent in processabilities such as laminating processability, vacuum forming drawability, bending processability, etc. A design property and durability of a wood base material and a metal base material can be improved thereby.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.06.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3110291

[Date of registration] 14.09.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-85915

(43) 公開日 平成9年(1997)3月31日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 27/36			B 3 2 B 27/36	
15/08			15/08	G
// B 3 2 B 21/08			21/08	

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

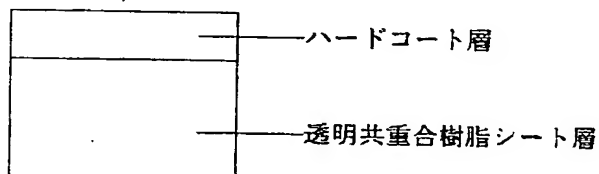
(21) 出願番号	特願平7-249861	(71) 出願人	000002141 住友ベークライト株式会社 東京都品川区東品川2丁目5番8号
(22) 出願日	平成7年(1995)9月27日	(72) 発明者	木俣 正雄 東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友 ベークライト株式会社内

(54) 【発明の名称】 表層透明ハードコートシート

(57) 【要約】

【課題】 建装用複合シートの表層透明シート層に関し、半硬質塩化ビニルシート以外では得られなかった2次、3次加工性を損なうことなく、表面硬度のある表層透明ハードコートシートを得る。

【解決手段】 合板もしくはパーティクルボード等の木材基材又は銅板アルミ等の金属基材に意匠性及び耐久性を向上させるため、基材の表面に貼り合わされる建装用複合シートの最表層に用いられる表装透明シートであって、該表装透明シートが、ポリエチレンテレフタレート樹脂のエチレングリコール成分の10～70%をシクロヘキサジメタノールに置換してなる共重合ポリエステル樹脂からなる厚み0.02～0.3mmの透明共重合樹脂シート層と、該透明共重合樹脂シート層の表面に硬化性樹脂塗料を塗布硬化させて膜厚が2～30μmのハードコート層からなる表層透明ハードコートシートである。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 合板もしくはパーティクルボード等の木材基材又は銅板アルミ等の金属基材に意匠性及び耐久性を向上させるため、基材の表面に貼り合わされる建装用複合シートの最表層に用いられる表装透明シートであって、該表装透明シートが、ポリエチレンテレフタレート樹脂のエチレングリコール成分の10～70%をシクロヘキサジメタノールに置換してなる共重合ポリエステル樹脂からなる厚み0.02～0.3mmの透明共重合樹脂シート層と、該透明共重合樹脂シート層の表面に硬化性樹脂塗料を塗布硬化させて膜厚が2～30μmのハードコート層からなることを特徴とする表装透明ハードコートシート。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、家具、室内建具、弱電製品の外装、壁装材又はエレベーターの内装材等の木質基材又は金属基材の表面に、その意匠性及び耐久性等を向上させるために貼り合わせられる建装用複合シートの最表層に用いる表装透明シートに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】合板もしくはパーティクルボード等の木材基材又は銅板アルミ等の金属基材の表面に意匠性及び耐久性を向上させるため、貼り合わされる建装用複合シートは一般にダブリングシートと称せられ、半硬質塩化ビニル着色不透明シートに木目のパターン印刷を施し、さらにその印刷層の上に表装透明シート層として、半硬質塩化ビニル透明シートを加熱圧着もしくは接着剤を介してラミネートして、ダブリングシートが完成される。このダブリングシートの着色不透明シート及び表装透明シートにはいずれも可ソ剤部数5～20phrを含有する半硬質の塩化ビニルシートを用いるのが一般的である。半硬質塩化ビニルシートが用いられる理由は汎用樹脂であり、製造コストが低いこともさることながら、着色の容易さ、印刷加工性、ラミネート加工性、熱圧着性のよさ、エンボス加工性の容易さ、さらに真空成形加工性、絞り加工性、曲げ加工性等の2次、3次の加工性のよさが他の樹脂と比較して良好もしくはバランスがとれていることがその最大の理由である。

【0003】半硬質塩化ビニルシートの特性上の欠点としては、耐候性が不十分であり屋外用には用いにくい点、また可塑剤が添加されているため表面が汚染されやすく、傷がつき易い点であり、耐擦傷性、耐摩耗性を向上させるため、その表面硬度を上げることが求められている。その方法としては成形前の表材シート、あるいは成形後の表面に硬さのある樹脂塗膜を形成させる方法が用いられるがコスト、量産性から成形前の表材シートに塗膜形成させる方法が一般的である。これは表材シートの表面に硬化樹脂塗料を塗布し熱硬化やエネルギー線硬

化により塗膜を形成する方法である。しかし半硬質塩化ビニルシートは耐熱性が不十分であり、特に硬化時に高温の熱が加えられると収縮が大きくなり、その結果表面が波打ったようになり外観上問題となる。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、建装用複合シートの表層透明シートに関し、耐光性に優れ屋外用に用いることができ、半硬質塩化ビニルシート以外の樹脂シートでは得にくかった2次、3次の加工性を損なうことなく、表面硬度のある建装用表層透明ハードコートシートを提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】合板もしくはパーティクルボード等の木材基材又は銅板アルミ等の金属基材に意匠性及び耐久性を向上させるため、基材の表面に貼り合わされる建装用複合シートの最表層に用いられる表装透明シートであって、該表装透明シートが、ポリエチレンテレフタレート樹脂のエチレングリコール成分の10～70%をシクロヘキサジメタノールに置換してなる共重合ポリエステル樹脂からなる厚み0.02～0.3mmの透明共重合樹脂シート層と、該透明共重合樹脂シート層の表面に硬化性樹脂塗料を塗布硬化させて膜厚が2～30μmのハードコート層からなる表装透明ハードコートシートである。

## 【0006】

【発明の実施の形態】本発明に用いられる共重合ポリエステル樹脂は、ポリエチレンテレフタレート樹脂のエチレングリコール成分の10～70%をシクロヘキサジメタノールに置換してなるものを使用する。エチレングリコール成分の置換量が10%未満では、表層透明シート作成後の接着あるいは融着作業時において、接着が困難でありあるいは融着後のシートの弾性率が低下する。これはポリエチレンテレフタレート樹脂は結晶性樹脂であるため融着後の冷却時において、シートの再結晶化が進むことにより熱融着性がなくなるためである。また逆に、エチレングリコール成分の置換量が70%を超えると共重合ポリエステル樹脂の弾性率が下がり、接着あるいは圧着して用いる場合接着が難しくあるいは熱融着性に劣る。これは共重合ポリエステル樹脂の置換量が多くなると、再結晶化が速く進み、熱融着性がなくなり、シートの弾性が低下するためである。すなわち、エチレングリコール成分の10～70%のみをシクロヘキサジメタノールに置換することにより、共重合ポリエステル樹脂は非結晶性の樹脂になり、熱融着後の再結晶化がなくなり、熱融着性をもち、シートの弾性の低下がなくなる。したがって、エチレングリコール成分の置換量は10～70%が望ましい。さらに好ましくは20～35%である。この共重合ポリエステル樹脂を透明共重合樹脂シートに加工するためには従来からのカレンダーリング法、押し出し法、プレス法などがもちいられるが、ここ

で特に限定するものではない。

【0007】透明共重合樹脂シートの厚みは0.02～0.3mmである。厚みが0.02mm未満であるとシートの剛性が弱く、また他のシートに熱ラミネートする場合に熱収縮がおこり実用上好ましくない。シートの厚みが0.3mmを超えるとシートの剛性が大きくなり熱ラミネート加工性が悪くなり実用上問題となる。好ましくは0.1～0.2mmである。この共重合ポリエステル樹脂にはブロッキング防止剤を添加することができる。ブロッキング防止剤には、タルク系、炭酸カルシウム系等の一般的な物が使われる。

【0008】ハードコート層として使用される硬化型樹脂塗料の種類としては硬化方法の違いにより、熱硬化、エネルギー線硬化型に分けられるが、硬化が短時間で済む、熱が余りかからないので基材の選択が広範囲等の利点からエネルギー線、とりわけ紫外線（以下UVという）硬化型が有用である。UV硬化型樹脂塗料としてはラジカル重合型、カチオン重合型があげられる。その硬化組成は、反応性オリゴマー、反応性モノマー、光重合開始剤から成る。このオリゴマー、モノマーの選択により種々の物性塗膜が得られ、ハードコート塗料としては塗膜の表面硬度、透明共重合樹脂シートとの密着性が特に要求される。

【0009】ラジカル重合硬化型樹脂塗料の反応性オリゴマーにはエポキシアクリレート化合物、ウレタンアクリレート化合物、ポリエステルアクリレート化合物などが挙げられ単独、あるいは複数配合することができる。反応性モノマーはオリゴマーの粘度を下げ塗装作業性を向上し、また架橋剤として塗膜強度付与の目的で用いられ、メタクリル系モノマーやアクリル系モノマーが挙げられる。光重合開始剤はUV照射により硬化反応を開始させる物質であるが、特に限定されるものではなく、例としてベンゾイルエーテル化合物、ベンゾフェノン化合物、アセトフェノン化合物等が挙げられる。

【0010】カチオン重合硬化型樹脂塗料はUV照射によりカチオン重合硬化を開始するカチオン重合硬化性樹脂と該硬化性樹脂にカチオン重合硬化させる物質を放出する化合物とから成る。UV照射によりカチオン重合硬化を開始するカチオン重合硬化性樹脂としては、例えばエポキシ環のカチオン開環重合により硬化するエポキシ系樹脂、環状エーテル等が挙げられるが、エポキシ系樹脂が望ましい。エポキシ系樹脂としては、例えば芳香族エポキシ樹脂、環状脂肪族エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂等が挙げられ単独、あるいは複数配合することができる。UV硬化性、透明共重合樹脂シートとの密着性、耐水性においては、環状脂肪族エポキシ樹脂を主体とすることが望ましいが耐熱性付与、塗料の粘度調整等から他のエポキシ樹脂を配合させても、求めるハードコート層の物性が損なわなければ特に限定されない。また、光重合開始剤は特に限定されないが、例として芳香

族スルホニウム塩、芳香族ジアゾニウム塩、メタロセン化合物等が挙げられるがUV吸収特性、熱安定性等から芳香族スルホニウム塩の使用が望ましい。

【0011】ハードコート層硬化塗膜の厚みとしては2～30μmが望ましい。30μmよりも厚いとハードコートシートが脆くなり割れが発生しやすくなり、実用上不適である。また2μmよりも薄いと硬化型樹脂塗料のもつハードコート性が発現しなくなる。塗布の方法としては、一般にロールコート、グラビアコート、スプレーコート、ディッピング法などが用いられる。また、コーティング時上記塗料を表層透明ハードコートシートの求める物性の低下等の弊害を招かない程度に有機溶剤で希釈しても構わないが作業環境性等からは無添加が望ましい。

#### 【0012】

【実施例】本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこの実施例に制限されるものではなく、発明の詳細な説明内でその他の実施例をとることができるものである。

《実施例1》ポリエチレンテレフタレート樹脂においてエチレングリコール成分の35%をシクロヘキサンジメタノールに置換してなる共重合ポリエステル樹脂を押出し法によりシート状に製膜し、厚さ0.15mmの透明共重合樹脂シートを得た。このシート上にロールコーターにてエポキシアクリレートを主成分としたUV硬化カチオン重合硬化型樹脂塗料（旭電化製アデカオプターKR-550）を均一に塗布後、高圧水銀灯使用のUV照射機により照射硬化させ、硬化塗膜10μmのハードコート層を形成させ、図1のような表層透明ハードコートシートを得た。得られた表層透明ハードコートシートの非ハードコート面に印刷処理を施して印刷層を形成させた後、半硬質塩化ビニルシートの下層着色シートと硬質塩化ビニルシートの基材とを積層密着させ図2のような装飾表装用シートを得た。このシートを70℃に調温されたオーブンに5時間放置して耐熱テストを行ったが、外観に変化がなく印刷も何ら変化しなかった。また、ハードコート面の塗膜密着性試験（クロスカットハクリテスト JIS K5400）を行ったが、耐熱テスト前後とも塗膜の剥がれは全く見られず密着性は良好だった。

【0013】《実施例2》ポリエチレンテレフタレート樹脂においてエチレングリコール成分の35%をシクロヘキサンジメタノールに置換してなる共重合ポリエステル樹脂を押出し法によりシート状に製膜し、厚さ0.15mmの透明共重合樹脂シートを得た。このシート上にロールコーターにて多官能アクリレートを主成分としたUV硬化ラジカル重合硬化型樹脂塗料（三菱レイヨン製ダイヤラートAR）を均一に塗布後、高圧水銀灯使用のUV照射機により照射硬化させ硬化塗膜10μmのハードコートシートを形成させ、図1のような表層透明ハー

ドコートシートを得た。これを使用して実施例1と同様に基材等と積層密着させて装飾表装用シートを得た。このシートを実施例1と同様の耐熱テストを行ったが、外観に変化がなく中の印刷も何ら変化しなかった。また、ハードコート面の塗膜密着性試験を行ったが、耐熱テスト前後とも塗膜の剥がれは全く見られず密着性は良好だ

ポリ塩化ビニル系樹脂（重合度1000）	100重量部
DOP	10
Cd-Ba金属石鹸	1.5
モンタンエステルワックス	0.3

このシートにロールコーターにてエポキシ樹脂を主成分とし、光重合開始剤に芳香族スルホニウム塩を使ったUV硬化カチオン重合硬化型樹脂塗料を均一塗布後、高圧水銀灯使用のUV照射機により照射硬化させ硬化塗膜10μmのハードコート層を形成させ、図1のような表層透明ハードコートシートを得た。実施例1と同様に得られた表層透明ハードコートシートの非コート面に印刷処理を施し、硬質塩化ビニルシートの基材等とを積層密着させ装飾表装用シートを得た。このシートを実施例1と同様に70℃に調温されたオープンに5時間放置して耐熱テストを行ったが、シート表面全面に収縮による波うちが起こり外観が損なわれ、またその影響から中の印刷の外観が損なわれ、装飾表装用シートには適さなかった。

【0015】《比較例2》 ポリエチレンテレフタレート樹脂においてエチレングリコール成分の5%のみをシクロヘキサンジメタノールに置換した共重合ポリエステル

った。

【0014】《比較例1》 ポリ塩化ビニル系樹脂100部に次に示す各種添加剤を加え、その配合組成をカレンダー工法により厚み0.15mmの半硬質塩化ビニルシートを作製した。

ル樹脂を押出し法によりシート状に製膜し、厚さ0.15mmの透明共重合樹脂シートを得た。この透明共重合樹脂シートに実施例1と同様にして硬化塗膜10μmのハードコート層を得た。実施例1と同様にして、得られたシートに硬質塩化ビニルシートの基材等とを積層密着させようとしたが、熱圧着、熱ラミが不可能であった。

《比較例3》 ポリエチレンテレフタレート樹脂においてエチレングリコール成分の80%をシクロヘキサンジメタノールに置換した共重合ポリエステル樹脂成を押出し法によりシート状に製膜し、厚さ0.15mmの透明共重合樹脂シートを得た。この透明共重合樹脂シートに実施例1と同様にして硬化塗膜10μmのハードコート層を得た。実施例1と同様にして、得られたシートに硬質塩化ビニルシートの基材等とを積層密着させようとしたが、熱圧着、熱ラミが不可能であった。

【0016】表1に実施例及び比較例の評価結果を示す。

表1

評価項目	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
熱融着性	3.3	3.5	3.2	0	0
白化性	なし	なし	やや白化	なし	なし
耐候性	0.6	0.5	2.2	0.6	2.4
塗膜密着性試験	○	○	×	○	○

熱融着性：下層着色層に半硬質塩化ビニルシート0.1mmを用いた時、150℃、5kg/cm<sup>2</sup>で、3秒加圧後の密着力を測定した。kg/cm巾で示し1.5以上を合格とした。

白化性：180度に折り曲げた時の折り曲げ線の白化状態を観察した。

耐候性：サンシャインウェザオメーターにて200時間照射し、前後の色彩のΔEを求めた。1.0以下を合格とした。

塗膜密着性試験：JIS K5400により行い、塗膜の剥がれが全く見られない場合を合格にした。

【0017】

【発明の効果】半硬質塩化ビニルシートの欠点である耐候性、耐擦傷性、耐摩耗性に優れ、同時に従来の半硬質

塩化ビニルシート以外では得られなかったラミネート加工性、真空成形絞り加工性、曲げ加工性等の加工性のよい、さらには折り曲げ白化性、は半硬質塩化ビニル透明シートより優れた表層透明ハードコートシートを得ることができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の表層透明ハードコートシートの層断面図である。

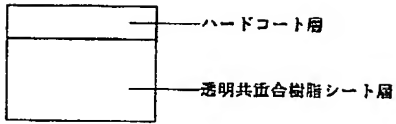
【図2】本発明の表層透明ハードコートシートを用いた装飾表装用シートの層断面図である。

【符号の説明】

1. 基材
2. 基材に貼り合わせられた建装用複合シート
3. 下層着色シート

## 4. 印刷パターン層

【図 1】



## 5. 表層透明ハードコートシート

【図 2】

